

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) **2 445 646** (13) C2

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(51) МПК
[G01T 1/20 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.06.2015)
Пошлина: учтена за 4 год с 12.06.2011 по 11.06.2012

(21)(22) Заявка: [2008124063/28](#), 11.06.2008(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.06.2008

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.06.2008

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2009 Бюл. №
35(45) Опубликовано: [20.03.2012](#) Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: ШУЛЬГИН Б.В., МИЛЬМАН И.И.,
КРУЖАЛОВ А.В., ЧЕРЕПАНОВ А.Н.,
УПОРОВА Ю.Ю., КИДИБАЕВ М.М.,
КОРОЛЕВА Т.С. О
ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
КРИСТАЛЛОВ NaF:U, ОБЛУЧЕННЫХ
РЕАКТОРНЫМИ НЕЙТРОНАМИ.
ПРОБЛЕМЫ СПЕКТРОСКОПИИ И
СПЕКТРОМЕТРИИ: МЕЖВУЗ. СБ. НАУЧ.
ТР. - ЕКАТЕРИНБУРГ: УГТУ-УПИ, 2008,
ВЫП.24, С.3, 161-165. RU 2303276 C1,
20.07.2007. SU 1403809 A1, 27.03.1995. US
3600579 A, 17.08.1971.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул.Мира, 19,
ФГАОУ ВПО "УрФУ имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина"

(72) Автор(ы):

Черепанов Александр Николаевич (RU),
Шульгин Борис Владимирович (RU),
Мильман Игорь Игорьевич (RU),
Кружалов Александр Васильевич (RU),
Упорова Юлия Юрьевна (RU),
Королева Татьяна Станиславна (RU),
Кидибаев Мустафа Мусаевич (KG)

(73) Патентообладатель(и):

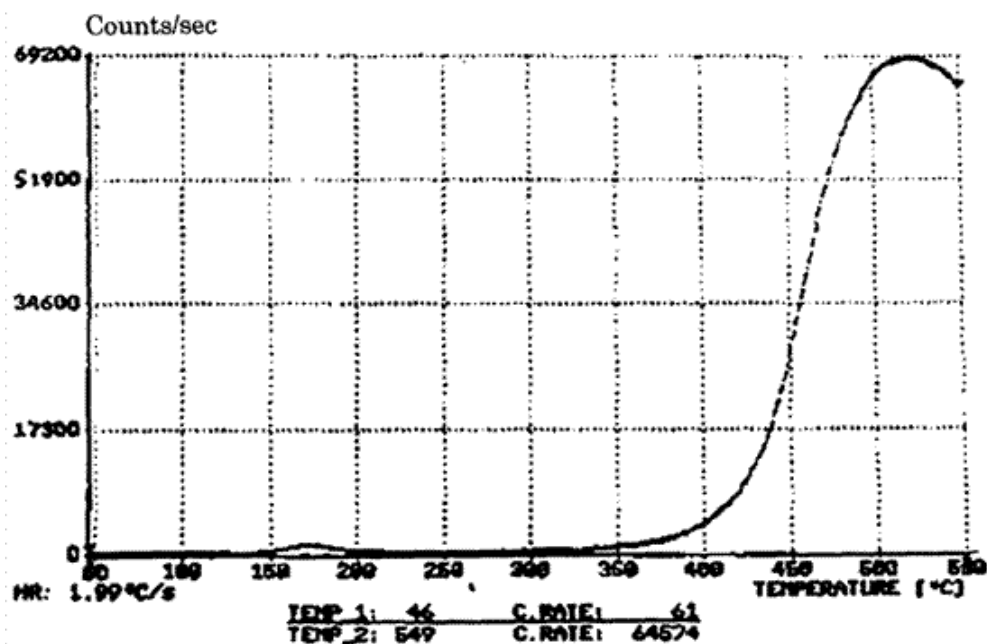
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет
имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина" (ФГАОУ ВПО "УрФУ
имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина") (RU)

(54) РАБОЧЕЕ ВЕЩЕСТВО ДЛЯ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ДЕТЕКТОРА НЕЙТРОНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области дозиметрии нейтронного излучения и может быть пригодно для стационарного контроля плотности потока и флюенсов нейтронов в активной зоне ядерных реакторов, для периодического контроля доз нейтронного облучения реакторных конструкционных материалов, для решения задач радиационного материаловедения, для использования в качестве детекторов сопровождения изделий и предметов медицинского назначения при их стерилизации в ядерном реакторе, а также для высокотемпературных измерений флюенсов нейтронов

в сверхглубоких скважинах. Сущность изобретения заключается в том, что предлагаемое рабочее вещество для термолюминесцентного детектора нейтронов, содержащее ингредиенты: NaF, и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, дополнительно содержит фторид лития LiF, фторид скандия ScF_3 и фторид меди CuF_2 при следующем соотношении ингредиентов (мол. %): LiF 99,887-99,988, NaF 0,0005-0,002, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,006-0,01, ScF_3 0,005-0,1, CuF_2 0,0005-0,001. Технический результат - повышение чувствительности детектора. 1 ил.



Фиг.1

Изобретение относится к области дозиметрии нейтронного излучения и может быть пригодно для стационарного контроля плотности потока и флюенсов нейтронов в активной зоне ядерных реакторов, для периодического контроля доз нейтронного облучения реакторных конструкционных материалов для решения задач радиационного материаловедения, связанных с контролем доз внутриреакторного облучения испытываемых изделий и материалов, пригодно для использования в качестве детекторов сопровождения изделий и материалов медицинского назначения, подлежащих стерилизации в ядерном реакторе, в качестве датчиков для стационарных и аварийных систем контроля ядерных реакторов атомных электростанций, для высокотемпературных измерений флюенса нейтронов стационарных, транспортных и импульсных ядерных реакторов, а также для высокотемпературных измерений флюенсов нейтронов в сверхглубоких скважинах.

Известно рабочее вещество для термолюминесцентного детектора рентгеновского излучения и электронов на основе кристаллов LiF:U,Cu, LiF:U,Sr, NaF:U,Sr и способ его получения [А.И.Слесарев, А.А.Жамангулов, М.М.Кидибаев, В.С.Кортов, Б.В.Шульгин / Термостимулированная экзoeлектронная эмиссия кристаллов фторидов лития и натрия, активированных ураном // Письма в ЖТФ, 2000, том 20, вып.9, с.60-62]. В этих кристаллах, имеющих составы LiF:U,Cu, LiF:U,Sr, NaF:U,Sr и выращенных из расплава по способу Киропулоса, после облучения электронами или рентгеновским излучением, наряду с термостимулированной экзoeлектронной эмиссией (ТСЭЭ), наблюдалась при примерно одних и тех же температурах и термостимулированная люминесценция (ТСЛ) с наиболее высокотемпературными пиками при 610K (337°C) и 714K (441°C) для LiF:U,Cu; при 699K (426°C) и 737K (464°C) для LiF:U,Sr. Для NaF:U,Sr наиболее высокотемпературный пик обнаружен при 702K (429°C). Однако для известных рабочих веществ для термолюминесцентной дозиметрии с составами LiF:U,Cu, LiF:U,Sr, NaF:U,Sr сведения об их возможных термолюминесцентных свойствах после нейтронного облучения отсутствуют. Кроме того, обнаруженные пики ТСЛ для известных рабочих веществ для термолюминесцентных детекторов расположены при недостаточно высоких температурах не выше 464°C, так что известные рабочие вещества не пригодны для высокотемпературной (с требуемыми пиками ТСЛ при температуре более >500°C) дозиметрии флюенсов нейтронов ядерного реактора.

Известны рабочие вещества для термолюминесцентной дозиметрии электронного излучения на основе кристаллов NaF, а именно NaF:U, NaF:Sr, NaF:Cu, NaF:Pb,

NaF:U, NaF:U,Ti и NaF:U,Cr [M.M.Kidibaev, B.K.Dzholdoshev, T.S.Koroleva, A.I.Slesarev, B.V.Shulgin, V.Yu.Ivanov, A.N.Tcherepanov, Ch.Pedrin, K.Lebbou / TSEE (and TSL) of NaU-U,Me compounds after electron beam irradiation // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. Вып.23. С.187-192]. Однако для всех вышеперечисленных известных рабочих веществ термолюминесцентных детекторов электронного излучения пики ТСЛ расположены при температурах, недостаточно высоких для обеспечения высокотемпературных измерений доз излучения. Например, для NaF-U наблюдается 11 пиков ТСЛ, но самый высокотемпературный зафиксирован при 736К (463°C). Однако о возможности их применения для дозиметрии нейтронов в известном источнике не упоминается, поскольку сведений о чувствительности этих составов к нейтронам не имеется.

Известны спектры поглощения и спектры импульсной катодолюминесценции составов LiF, LiF:Sc, LiF:U, NaF, NaF:Eu, NaF:Sr, NaF:Yb, NaF:0,01%U, NaF:0.1%U, NaF:U,Ti, облученных нейтронами с реактора с флюенсом 10^{16} см⁻² [B.V.Shulgin, V.Yu.Ivanov, A.N.Tcherepanov, V.L.Petrov, A.V.Anipko, F.G.Neshov, M.M.Kidibaev, T.S.Koroleva, V.I.Solomonov, O.A.Kaigorodova / Neutron, ion and electron induced defects in activated LiF and NaF single crystals // phys.stat.sol. (c) vol.4, №3, 1126-1129 (2007)]. Однако в известном источнике нет даже упоминания о термолюминесцентных свойствах этих составов после облучения их нейтронами и о возможности использования этих составов в качестве рабочих веществ для термолюминесцентных детекторов.

Известно рабочее вещество для термолюминесцентного детектора нейтронов на основе ⁶LiF (с обогащением по изотопу ⁶Li) - это термолюминесцентный детектор TLD-700 [Horowitz Y.S et. al. Limitation of the paired LiF TLD 600, 700 technique for the estimation of gamma ray dose in mixed n-γ radiation fields: the effect of thermal neutrons. - Nucl. Instr. and Methods, 1970. V.160, p.317-320]. Однако известный детектор TLD-700 предназначен для регистрации только тепловых нейтронов (ядерная реакция ⁶Li(n, α)³H). Он является почти идеальным детектором тепловых нейтронов для задач персональной дозиметрии. Однако он не применяется для внутриреакторной дозиметрии, поскольку в спектре нейтронов деления доминируют быстрые нейтроны. Известные рабочие вещества TLD-600, TLD-700 непригодны для высокотемпературной (с требуемыми пиками ТСЛ при температуре >500°C) дозиметрии нейтронов, поскольку их рабочие пики ТСЛ расположены при T<350°C.

Известны рабочие вещества для термолюминесцентных детекторов тепловых нейтронов на основе фторидных и оксидных систем [И.Х.Шавер, В.Г.Кронгауз / Термолюминесцентный метод дозиметрии нейтронов // Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Новосибирск. Наука. Сибирское отделение. 1985. С.61-72; Oberhofer M., Jaspert J./ Radiation Dosimeter. - G.B. Patent №1180246, 1970. МПК G01T - 1/100]. Это составы на основе LiF, ⁶LiF, ⁷LiF, Li₂B₄O₇-Mn, LiF-Mg,Ti, CuSO₄-Tm, CaF₂-Mn, CaF₂-Dy, CaF₂ природный, BeO, Mg₂SiO₄-Tb, Al₂O₃, стекла, Na₄P₂O₇-Dy и LiF-LiH по G.B.Patent. Однако для известных рабочих веществ для термолюминесцентных детекторов (ТЛД) нейтронов пики ТСЛ обнаружены при невысоких температурах - ниже 350°C. Это удобно для персональной дозиметрии, однако такие детекторы непригодны для высокотемпературных измерений флюенсов нейтронов. Они непригодны для использования в качестве ТЛД детекторов с длительным (годы) сроком хранения дозиметрической информации при повышенных температурах (аварийный режим) хранения детекторов. Они непригодны для измерения флюенсов нейтронов в сверхглубоких скважинах при рабочих температурах в скважинах от 400°C и выше.

Наиболее близким к заявляемому является рабочее вещество для термолюминесцентного детектора нейтронов на основе кристаллов NaF:U [Б.В.Шульгин, И.И.Мильман, А.В.Кружалов, А.Н.Черепанов, Ю.Ю.Упорова, М.М.Кидибаев, Т.С.Королева / О термолюминесценции кристаллов NaF:U, облученных реакторными нейтронами // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург. УГТУ-УПИ. 2008. Вып.24. С.161-164]. Исследуемые в этой работе кристаллы NaF:U были получены методом Киропулоса в платиновом тигле на воздухе, содержание урана составляло 0,01 мол.%, примесь урана вводилась в шихту в виде нитрида урана UO₂(NO₃)₂. Однако известное рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии нейтронов имеет недостаточно высокотемпературный пик ТСЛ, который для кристаллов NaF:U зафиксирован при ~350-375°C, то есть кристаллы NaF:U непригодны для высокотемпературной (с требуемыми пиками ТСЛ при температурах >500°C) дозиметрии нейтронов. Кроме

того, недостатком известного рабочего вещества для термолюминесцентного детектора нейтронов на основе кристаллов NaF:U является низкая интенсивность его рабочего пика ТСЛ и, соответственно, пониженная чувствительность к нейтронам.

Задачей изобретения является разработка рабочего вещества для термолюминесцентного детектора нейтронов с повышенной чувствительностью, устойчивого к высоким флюенсам нейтронов, пригодного для эксплуатации в активной зоне ядерного реактора в качестве дозиметра нейтронов, а также пригодного для длительного (в течение нескольких лет) хранения дозиметрической информации, то есть обладающего более интенсивным более высокотемпературным рабочим пиком ТСЛ, и как следствие, более высокой чувствительностью к нейтронам, нежели известное рабочее вещество.

Поставленная задача решается за счет того, что предлагаемое рабочее вещество для термолюминесцентного детектора нейтронов, содержащие ингредиенты: NaF, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, дополнительно содержит фторид лития, фторид скандия и фторид меди при следующем соотношении ингредиентов (мол.%): LiF 99,887-99,988, NaF 0,0005-0,002, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,006-0,01, ScF_3 0,005-0,1, CuF_2 0,0005-0,001.

Суть изобретения заключается в том, что предлагаемое рабочее вещество на основе NaF:U дополнительно содержит ингредиенты LiF, ScF_3 , CuF_2 , при определенном соотношении которых предлагаемое рабочее вещество имеет высокоинтенсивный высокотемпературный рабочий пик ТСЛ при 520-525°C, интенсивность которого превышает интенсивность пика ТСЛ известного рабочего вещества на основе NaF:U в десятки раз.

Пример 1. Рабочее вещество для термолюминесцентного детектора нейтронов, имеющее состав (мол.%): LiF 99,887, NaF 0,002, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,01, ScF_3 0,1, CuF_2 0,001.

Для получения рабочего вещества смесь исходных ингредиентов тщательно перемешивают, расплавляют в платиновом тигле и из нее выращивают рабочее вещество в виде монокристалла методом Киропулоса на воздухе.

Выращенный монокристалл раскалывают на пластинки-таблетки. Полученное рабочее вещество для термолюминесцентного детектора применяют в виде пластинок-таблеток (диаметр 5 мм, толщина 1 мм). При облучении рабочего вещества быстрыми нейтронами спектра деления (нейтронами активной зоны ядерного реактора) до флюенса 10^{16} см^{-2} в нем запасается светосумма. После хранения рабочего вещества в течение двух лет при его нагревании (при скорости нагрева 1,99°C/с) была высвечена запасенная при облучении нейтронами светосумма в виде термостимулированной люминесценции с рабочим пиком ТСЛ при температуре 520-525°C, фиг.1. В кривых термовысвечивания наблюдается также слабый пик ТСЛ при 170°C, однако его интенсивность не превышает 5% от интенсивности основного рабочего пика ТСЛ. Для предлагаемого рабочего вещества для термолюминесцентного детектора нейтронов интенсивность основного пика ТСЛ при 520-525°C превышает интенсивность пика ТСЛ для прототипа в десятки раз.

Пример 2. Рабочее вещество для термолюминесцентного детектора нейтронов, имеющее состав (мол.%): LiF 99,988, NaF 0,0005, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,006, ScF_3 0,005, CuF_2 0,0005.

Для получения рабочего вещества смесь исходных ингредиентов тщательно перемешивают, расплавляют в платиновом тигле и из нее выращивают рабочее вещество в виде монокристалла методом Киропулоса на воздухе.

Выращенный монокристалл раскалывают на пластинки-таблетки. Полученное рабочее вещество для термолюминесцентного детектора применяют в виде кристаллических пластинок-таблеток (диаметр 5 мм, толщина 1 мм). При облучении рабочего вещества быстрыми нейтронами спектра деления (нейтронами активной зоны ядерного реактора) до флюенса $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в нем запасается светосумма. После хранения рабочего вещества в течение двух лет при его нагревании была высвечена запасенная при облучении нейтронами светосумма в виде термостимулированной люминесценции с основным пиком ТСЛ при температуре 520-525°C. Вид кривых ТСЛ соответствует виду кривых ТСЛ, приведенных в Примере 1, фиг.1. Скорость нагрева рабочего вещества в Примере 2 и далее такая же, как и в Примере 1: 1,99°C/с. Наблюдается также слабый пик ТСЛ при 170°C, однако его интенсивность не превышает 5% от интенсивности основного рабочего пика ТСЛ. Для предлагаемого рабочего вещества для термолюминесцентного детектора нейтронов интенсивность основного пика ТСЛ при 520-525°C превышает интенсивность пика ТСЛ для прототипа в десятки раз.

Пример 3. Рабочее вещество для термолюминесцентного детектора нейтронов, имеющее состав (мол%): LiF 99,948, NaF 0,001, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,01, ScF_3 0,04, CuF_2 0,001.

Для получения рабочего вещества смесь исходных ингредиентов тщательно перемешивают, расплавляют в платиновом тигле и из нее выращивают рабочее вещество в виде монокристалла методом Киропулоса на воздухе.

Выращенный монокристалл раскалывают на пластинки-таблетки. Полученное рабочее вещество для термолюминесцентного детектора применяют в виде кристаллических пластинок-таблеток (диаметр 5 мм, толщина 1 мм). При облучении рабочего вещества быстрыми нейтронами спектра деления (нейтронами активной зоны ядерного реактора) до флюенса $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в нем запасается светосумма. После хранения рабочего вещества в течение двух лет при его нагревании была высвечена запасенная при облучении нейтронами светосумма в виде термостимулированной люминесценции с основным рабочим пиком ТСЛ при температуре 520-525°C. Вид кривых ТСЛ для этого состава соответствует виду кривых ТСЛ, приведенных в Примере 1, фиг.1. Для предлагаемого рабочего вещества для термолюминесцентного детектора нейтронов интенсивность основного рабочего пика ТСЛ при 520-525°C превышает интенсивность пика ТСЛ для прототипа в десятки раз.

Пример 4. Рабочее вещество для термолюминесцентного детектора нейтронов, имеющее состав (мол%): NaF 99,948, LiF 0,001, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,01, ScF_3 0,04, CuF_2 0,001.

Для получения рабочего вещества смесь исходных ингредиентов тщательно перемешивают, расплавляют в платиновом тигле и из нее выращивают рабочее вещество в виде монокристалла методом Киропулоса на воздухе.

Выращенный монокристалл раскалывают на пластинки-таблетки. Полученное рабочее вещество для термолюминесцентного детектора применяют в виде кристаллических пластинок-таблеток (диаметр 5 мм, толщина 1 мм). При облучении рабочего вещества быстрыми нейтронами спектра деления (нейтронами активной зоны ядерного реактора) до флюенса 10^{16} см^{-2} в них запасается светосумма. После хранения рабочего вещества в течение двух лет при его нагревании была высвечена запасенная при облучении нейтронами светосумма в виде термостимулированной люминесценции с основным рабочим пиком ТСЛ при температуре 450-520°C, однако его интенсивность была очень низкой, на уровне интенсивности пиков ТСЛ прототипа.

Предлагаемое рабочее вещество для термолюминесцентного детектора нейтронов обладает высокотемпературным рабочим пиком ТСЛ при температуре 520-525°C. Оно устойчиво к флюенсам нейтронов до 10^{16} - 10^{17} см^{-2} и выше, имеет малый фединг и, соответственно, способно хранить дозиметрическую информацию в течение нескольких лет (проверено для 3 лет). Предлагаемое рабочее вещество обладает весьма интенсивным высокотемпературным пиком ТСЛ, превышающим интенсивность рабочего пика ТСЛ для прототипа в десятки раз, и, соответственно, обладает повышенной чувствительностью к флюенсам нейтронов. Предлагаемое рабочее вещество для термолюминесцентного детектора нейтронов пригодно для использования в дозиметрических целях в активной зоне ядерного реактора, пригодно для эксплуатации при высоких температурах в горячих камерах, хранилищах и складах отработанного ядерного топлива. Оно пригодно также для работы в сверхглубоких скважинах с высокими рабочими температурами.

Формула изобретения

Рабочее вещество для термолюминесцентного детектора нейтронов, содержащее фторид натрия NaF и нитрид урана $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит фторид лития LiF, фторид скандия ScF_3 и фторид меди CuF_2 при следующем соотношении ингредиентов, мол.%: LiF 99,887-99,988, NaF 0,0005-0,002, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,006-0,01, ScF_3 0,005-0,1, CuF_2 0,0005-0,001.

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **12.06.2012**

Дата публикации: [10.04.2013](#)